

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 10/36

H01M 10/40 H01M 4/36

H01M 4/48 H01M 4/58



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01134448.2

[43] 公开日 2003 年 5 月 7 日

[11] 公开号 CN 1416189A

[22] 申请日 2001.11.2 [21] 申请号 01134448.2

[71] 申请人 中国科学院物理研究所

地址 100080 北京市 603 信箱

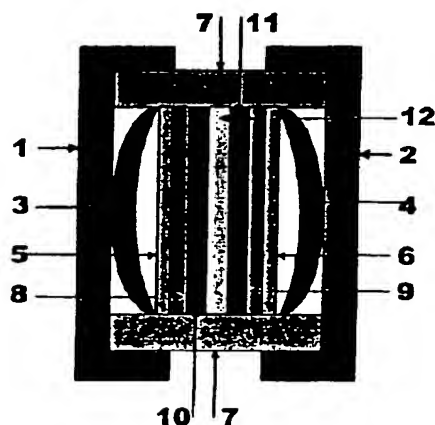
[72] 发明人 王兆翔 刘立君 陈立泉 黄学杰

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 7 页

[54] 发明名称 以纳米表面包覆复合材料为正极活性物质的锂二次电池

## [57] 摘要

本发明属于高能电池技术领域。本发明的锂二次电池由以纳米表面包覆改性复合材料为活性物质的正极，可储锂的物质为负极，电解质溶液、聚合物电解质或固体电解质隔膜，集流体，电池壳及引线等组成。所用的包覆材料为半金属、氧化物或盐类物质的一种或多种，其颗粒直径为 0.1—200nm，平均厚度为 0.5—200nm。本发明的锂二次电池可逆容量高，循环性好，安全可靠，适用于多种场合。本发明可做成扣式、圆柱形等多种规格。



1. 以纳米表面包覆复合材料为正极活性物质的锂二次电池，包括以各种方式储锂的负极、有机或无机电解质，正极与负极之间由浸泡有电解质溶液的隔膜或聚合物电解质或固体电解质隔开，密封入电池壳内，从正极和负极引出的导线分别与相互绝缘的电池壳或电极柱相连，其特征在于：正极活性材料粉末经过纳米表面包覆改性处理；被包覆材料是目前在锂二次电池中通用的正极活性材料；包覆材料为半金属、氧化物或盐类物质，可以是其中一种或多种包覆材料的混合物；包覆层平均厚度为 0.5-200nm，颗粒直径为 0.1-200nm；将由纳米表面包覆改性复合材料与粘结剂、导电剂混合形成的复合浆料均匀涂敷或辊压在导电载体上制成薄膜，薄膜烘干后，经致密化处理，再用传统方法烘干，按电池规格裁剪成所需形状即可。
2. 按权利要求 1，2 所述的以纳米表面包覆复合材料为正极活性物质的锂二次电池，其特征在于：所述的半金属为碳材料，具体为各种硬碳材料、软碳材料、石墨、石墨化材料或改性石墨类材料。
3. 按权利要求 1 所述的以纳米表面包覆复合材料为正极活性物质的锂二次电池，其特征在于：所述的氧化物为由化学元素周期表中第二至第六周期中 IIA-VIIIA 及 IIB-VIB 族的金属、非金属所形成的氧化物或复合氧化物。
4. 按权利要求 1，4 所述的以纳米表面包覆复合材料为正极活性物质的锂二次电池，其特征在于：所述的氧化物为由 Mg, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Ba, Y, Zr, Mo, In, Sn, Ta, W, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ce 形成的氧化物或复合氧化物。
5. 按权利要求 1 所述的以纳米表面包覆复合材料为正极活性物质的锂二次电池，其特征在于：所述的盐类物质为  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{LiMPO}_4$  (M=Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Ti, 或 V) 或  $\text{LiF}$ 。

## 以纳米表面包覆复合材料为正极活性物质的锂二次电池

本发明属于高能电池技术领域，特别是制造锂离子电池和二次锂电池(以下统称锂二次电池)的技术领域。

目前锂离子电池所使用的正极活性材料主要包括岩盐结构的  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiNiO}_2$  以及具有尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。其中  $\text{LiCoO}_2$  的理论比容量为 272 毫安·时/克，实际比容量在 120-140 毫安时/克之间，是最早应用于商品锂离子电池的正极活性材料。由于其性能稳定，易于合成，因此现在广泛用于商品小容量锂离子电池中。但是，由于 Co 的储量较低，因此以  $\text{LiCoO}_2$  为正极材料的锂离子电池难以降低生产成本，这将成为大容量锂离子电池的生产和推广的重要制约因素。 $\text{LiNiO}_2$  的理论比容量与  $\text{LiCoO}_2$  的相近，实际可利用比容量比  $\text{LiCoO}_2$  要高一些；生产成本相对于  $\text{LiCoO}_2$  要低一些。但是，合成单相的  $\text{LiNiO}_2$  在工艺上有很大困难，而且  $\text{LiNiO}_2$  的结构也不如  $\text{LiCoO}_2$  稳定，在过充电时还有安全隐患存在，因此在目前也难于推广使用。Mn 在自然界中储量丰富，尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的合成工艺相对  $\text{LiNiO}_2$  也简单一些，因此，尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  是最有希望应用于新一代锂离子电池，特别是大容量锂离子电池中的正极材料。但是， $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的理论比容量只有 148 毫安时/克，可利用的最高比容量目前在 100-110 毫安·时/克之间。当电池工作在较高温度时，处于充电态的  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  中的  $\text{Mn}^{3+}$  会溶到因含有微量水而呈酸性的电解液中，因此以  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  为正极活性材料的电池存在严重的自放电现象和可逆容量衰减过快等缺点（文献 1，Electrolyte Effects on Spinel Dissolution and Cathodic Capacity Losses in 4 V Li/ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  Rechargeable Cells; Dong H. Jang and Seung M. Oh; Journal of the Electrochemical Society 1997 年第 144 卷第 10 期第 3342 页）。另外，由于合成工艺较为复杂，具有岩盐结构的  $\text{LiMnO}_2$  目前还处于实验室的研究阶段，未见应用于实际电池的报导。

通过以元素 Mg、Al、Ti、Ga、Mn、W 替代 Ni、Mn 或 Co，可以提高  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的结构稳定性，改善材料的循环性能或降低  $\text{LiCoO}_2$  的生产成本，但是元素替代或掺杂带来的一个缺点是同时降低了正极材料的比容量（文献 2，Synthesis and Characterization of

New  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$  Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries; C. Poullierie, L. Croguennec, Ph. Biensan, P. Willmann 和 C. Delmas, Journal of the Electrochemical Society 2000 年第 147 卷第 6 期第 2061 页)。

近几年的正极材料研究有向多离子的过渡金属盐类方向发展的趋势,特别是磷酸盐和焦磷酸盐类,如  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  等,这类正极材料的成功开发有望进一步降低锂离子电池正极材料的成本,推动大容量电池的开发生产。但是,这类材料的一个重要缺点就是电导率较低,因此目前还不适于制备大功率密度的锂二次电池(文献 3, Phospho-olivine as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries; A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy 和 J. B. Goodenough; Journal of the Electrochemical Society, 1997 年第 144 卷第 4 期第 1188 页)。

显然,现有的正极活性材料不能满足生产大容量或大功率锂二次电池的要求。要提高正极材料的实际比容量和改善循环性,需开发新的正极材料或对现有材料进行改性,以改善材料的电化学性能。对于锂二次电池的容量降低的原因,目前一般认为与正极材料有关的因素有:(1)在较高的充电电位下,电解质发生分解消耗掉一部分锂,使材料的比容量和电池的循环性能降低;(2)在较高的充电状态下,正极材料中具有活性的过渡金属离子离开材料本体,进入电解液,减少了正极材料中的活性成分;(3)在正极材料深度缺锂的状态,正极材料中的过渡金属离子迁移重排,材料的晶体结构发生不可逆相变,使正极材料的电化学活性降低;(4)现在使用的电解液所含有的微量水使电解液呈酸性,对呈碱性的正极材料具有腐蚀性。

本发明的目的在于,通过对现有的锂二次电池正极材料的颗粒或电极表面进行表面包覆处理,改变正极材料颗粒表面局域电荷分布状态,从而改变正极活性材料的表面物理和化学特性,使正极活性材料可以充电到更高的电位,提高正极材料的比容量和比能量,同时保证材料的循环性不降低,从而提高电池的能量密度,改善电池的充放电性能,提供一种具有较高的充放电容量和较好的循环性能及安全性能的锂二次电池。

本发明的目的是这样实现的:

以经纳米表面包覆改性的锂二次电池常使用的正极材料作为正极活性材料。包覆材料为半金属、氧化物或盐类物质,其颗粒直径在 0.1-200nm 之间,平均厚度为 0.5-200nm。

经包覆处理的正极材料，其表面物理化学性质与包覆前的材料相比有很大改变：1) 表面包覆层将内层的活性材料与电解质隔开，既减低了高电位时因电解质分解所造成的容量损失，又阻止了活性材料中过渡金属离子向电解质的转移。2) 由于包覆处理发生在活性材料的表面，因此表面包覆材料的离子在活性材料表面的浓度远大于掺杂导致的在活性材料中的浓度变化，因而可更有效地稳定材料的结构，抑制不可逆相变的发生，改善其循环性。3) 在活性材料表面包覆如此薄的一层物质既不会影响锂离子在活性材料内部的输运性质，也不会对其在活性材料表面的输运性质产生显著影响。相反，由于表面包覆改性对活性材料表面性质的改变，经此表面处理的正极活性材料可充电到更高电位而不会引起电解质的分解；又由于该正极活性材料可承受更高的充电电位，经此处理的正极活性材料具有更高的比容量和比能量。因此保证了提高材料的比容量不以牺牲材料的循环性为代价，兼顾了材料比容量和循环性的同时提高。

本发明的包覆材料可以是下列各类材料一种或多种的混合物：

- (一) 半金属：碳材料。包括各种硬碳材料、软碳材料、石墨、石墨化材料及改性石墨类材料。
- (二) 氧化物：由化学元素周期表中第二至第六周期中 IIA-VIIIA 及 IIB-VIB 族的金属或非金属所形成的氧化物或复合氧化物。具体为由 Mg, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Ba, Y, Zr, Mo, In, Sn, Ta, W, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ce 形成的氧化物或复合氧化物，如  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{LiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。
- (三) 盐类物质： $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Ti}$ , 或  $\text{V}$ ) 或  $\text{LiF}$ 。

活性材料的包覆处理可据不同的包覆材料选择以下方法之一：

方法 1：将适量的包覆材料前驱物溶于适当的溶剂，然后将经过某种表面预处理的活性材料粉末加入到上述溶液中并不断搅拌，得到均匀混合物。适当加热混合物以除去溶剂。将除去溶剂的混合物在适当的温度和气氛中加热，使包覆材料的前驱物分解，得到纳米表面包覆复合材料正极活性物质。

方法 2: 将适量的包覆材料前驱物溶于适当的溶剂并雾化喷入反应室, 将经表面预处理的待包覆活性材料粉末加入到反应室中并进行流化, 被流化的被包覆物颗粒与雾化的包覆材料前驱物相遇而形成胶囊。收集胶囊并在适当的温度和气氛中加热, 使包覆材料的前驱物分解即可得到纳米表面包覆复合材料正极活性物质。

方法 3: 将适量的包覆材料前驱物与待包覆的活性材料粉末在球磨机中研磨混合, 然后将该混合物在适当的温度与气氛下加热, 使包覆材料的前驱物反应生成包覆材料, 即可得到纳米表面包覆复合材料正极活性物质。

方法 4: 将适量的包覆材料的某些前驱物 A 溶于适当的溶剂, 与待包覆的活性材料粉末混合搅拌成均匀混合液。将包覆材料的另一些前驱物 B 的溶液逐渐加入到搅动中的混合液中, 控制混合物的 pH 值, 使包敷物的前驱体 A 与 B 反应生成的沉淀物包覆在活性材料表面。经过反复洗涤过滤, 得到的过滤物在适当的温度和气氛下加热, 即可得到纳米表面包覆复合材料正极活性物质。

本发明的锂二次电池的基本结构为: 以纳米表面包覆改性复合材料为正极活性物质的正极, 各种可以储锂的物质为负极, 有机或无机电解质溶液或聚合物电解质或固体电解质为电解质, 隔膜, 集流体, 电池壳及引线组成。正极和负极的一端分别焊上引线后与相互绝缘的电池壳两端或电极柱相连。

本发明的锂二次电池可由上述基本结构做成扣式(单层)、圆柱形(多层卷绕)、方形(多层折叠)等多种形式与规格。

本发明的锂二次电池可逆容量高, 循环性好, 安全可靠; 可适用于多种场合, 例如移动电话、笔记本电脑、便携式电子器件、无绳电动工具等可移动电源的场合, 以及电动车、混合动力电动车(包括电动自行车, 电动摩托车, 电动三轮车)等领域。

下面结合附图及实施例证对本发明作进一步的叙述。

图 1 为本发明的实验锂二次电池结构示意图。其中 1、2 为互相绝缘的电池外壳, 3、4 分别为正极和负极的弹簧片, 5、6 分别为正极和负极的支持钢片, 7 为聚四氟乙烯螺杆, 8 为正极集流体, 9 为负极集流体, 10 为正极材料, 11 为负极材料, 12 为浸泡有电解液的隔膜或聚合物电解质。

图 2 为以纳米 MgO 表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验

电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.3V)。

图 3 为以纳米  $\text{MgO}$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.5V)。

图 4 为以纳米  $\text{MgO}$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.7V)。

图 5 为以纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (3.0-4.3V)。

图 6 为以纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (3.0-4.5V)。

图 7 为以纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (3.0-4.8V)。

图 8 为以纳米  $\text{SnO}$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.3V)。

图 9 为以纳米  $\text{SnO}$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.5V)。

图 10 为以纳米  $\text{SiO}_2$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (3.0-4.5V)。

图 11 为以纳米  $\text{LiMgPO}_4$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.3V)。

图 12 为以纳米  $\text{LiMgPO}_4$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.5V)。

图 13 为以纳米  $\text{LiMgPO}_4$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.7V)。

图 14 为以纳米  $\text{LiFePO}_4$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.7V)。

图 15 为以纳米  $\text{AlPO}_4$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.3V)。

图 16 为以纳米  $\text{AlPO}_4$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.5V)。

图 17 为以纳米  $\text{LiFePO}_4$  表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.7V)。

图 18 为以纳米 C 表面包覆改性  $\text{LiCoO}_2$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.7V)。

图 19 为以纳米 C 表面包覆改性  $\text{LiFePO}_4$  复合材料为正极实验电池第一周与第十周的充放电曲线 (2.5-4.5V)。

#### 实施例 1:

为了说明本发明的锂二次电池的电化学性能, 采用一个实验电池作为例证。其结构见图 1, 电池是在  $\text{H}_2\text{O}$  含量低于 1.0ppm 的充满氩气的手套箱中装配而成的。电解液为 1M  $\text{LiPF}_6$  溶于乙烯碳酸酯和二乙基碳酸酯的混合溶剂中(体积比为 1:1)。正极活性材料的包覆处理采用上述方法 4。将以  $\text{MgO}$  进行纳米表面包覆改性的  $\text{LiCoO}_2$ (包覆层厚度为 10nm;  $\text{LiCoO}_2$  粉体颗粒直径为  $5\mu\text{m}$ )、乙炔黑及 5% PVDF(聚偏氟乙烯)的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷于铝箔衬底上。所得薄膜厚度在  $5\text{-}40\mu\text{m}$  之间。将得到的薄膜在  $150^\circ\text{C}$  下烘干后, 在  $20\text{Kg}/\text{cm}^2$  的压力下压紧, 继续在  $150^\circ\text{C}$  下烘干 12 小时, 然后将薄膜裁剪成面积为  $1\text{cm}^2$  的圆形薄片作为正极片。正极片上电极材料各部分的重量比为 85:10:5。负极片的制法与正极片相似, 将天然石墨、乙炔黑和聚偏氟乙烯的环己烷溶液, 在常温常压下混合形成复合浆料, 均匀地涂敷在作为集流体的铜箔上, 所得薄膜厚度在  $2\text{-}20\mu\text{m}$  之间。然后使其在  $150^\circ\text{C}$  下烘干, 在压力  $20\text{Kg}/\text{cm}^2$  下压紧, 继续在  $150^\circ\text{C}$  下烘干 12 小时。烘干后的负极材料(天然石墨)、乙炔黑和粘结剂的重量比在 85:10:5 左右, 将所得的薄膜剪成面积为  $1\text{cm}^2$  的圆片作为负极片。

将图 1 中除电解液外的所有电池材料干燥后, 在充满氩气的手套箱中按图 1 所示组装成实验电池。实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ , 充电截止电压为 4.3, 放电截止电压为 2.5V。电池充放电数据列于表 1 中。

为说明经纳米表面包覆改性复合正极材料相对于锂的充放电特点, 在图 2 中列出了由纳米表面包覆改性复合正极材料组装的模拟电池在第 1 周和第 10 周的充放电曲线。模拟电池的组装及结构与前述的电池完全相同, 只是负极换为金属锂箔。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ , 充电截止电压为 4.3V, 放电截止电压为 2.5V。



## 实施例 2

将以纳米  $\text{MgO}$  进行表面包覆改性（采用方法 4）的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材料(包覆物的平均厚度为 10nm,  $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ )，乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料，均匀涂敷在铝箔衬底上，所得的薄膜厚度约 5-40 $\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，充电截止电压为 4.5V，放电截止电压为 2.5V。充放电曲线见图 3。充放电数据列于表 1 中。

## 实施例 3

将以纳米  $\text{MgO}$  进行表面包覆改性（采用方法 4）的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材料(包覆物的平均厚度为 10nm,  $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ )，乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料，均匀涂敷与铝箔衬底上，所得的薄膜厚度 5-40 $\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，充电截止电压为 4.7V，放电截止电压为 2.5V。充放电曲线见图 4。充放电数据列于表 1 中。

## 实施例 4

将以纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行表面包覆改性（采用方法 4）的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材料(包覆物的平均厚度为 5nm,  $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ )、乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料，均匀涂敷于铝箔衬底上，所得的薄膜厚度约 5-40 $\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。使用聚丙烯腈+ $\text{LiClO}_4$ +丙烯碳酸酯+乙烯碳酸酯(20:5:45:30 重量比)聚合物电解质模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，充电截止电压为 4.3V，放电截止电压为 3.0V。充放电曲线见图 5。充放电数据列于表 1 中。

## 实施例 5

纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面包覆改性（采用方法 4）的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材

料(包覆物的平均厚度为 2nm,  $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ ), 乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷与铝箔衬底上, 所得的薄膜厚度约  $5\text{-}40\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。使用聚丙烯腈+ $\text{LiClO}_4$ +丙烯碳酸酯+乙烯碳酸酯(20:5:45:30 重量比)聚合物电解质。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ , 充电截止电压为 4.5V, 截止电压为 3.0V。充放电曲线见图 6。充放电数据列于表 1 中。

### 实施例 6

纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面包覆改性(采用方法 4)的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材料(包覆物的平均厚度为 0.5nm,  $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ ), 乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷与铝箔衬底上, 所得的薄膜厚度约  $5\text{-}40\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。使用聚丙烯腈+ $\text{LiClO}_4$ +丙烯碳酸酯+乙烯碳酸酯(20:5:45:30 重量比)聚合物电解质。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ , 充电截止电压为 4.8V, 放电截止电压为 3.0V。充放电曲线见图 7。充放电数据列于表 1 中。

### 实施例 7

纳米  $\text{SnO}$  表面包覆改性(采用方法 3)的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材料(包覆物的平均厚度为 50nm,  $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ ), 乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷与铝箔衬底上, 所得的薄膜厚度约  $5\text{-}40\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装放同实施例 1。电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ , 充电截止电压为 4.3V, 放电截止电压为 2.5V。充放电曲线见图 8。充放电数据列于表 1 中。

### 实施例 8

纳米  $\text{SnO}$  表面包覆改性(采用方法 3)的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材料(包覆物的平均厚度为 50nm,  $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ ), 乙炔

黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料，均匀涂敷与铝箔衬底上，所得的薄膜厚度约 5-40 $\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装同实施例 1。电循环测试的电流密度为 0.2mA/cm<sup>2</sup>，充电截止电压为 4.5V，放电截止电压为 2.5V。充放电曲线见图 9。充放电数据列于表 1 中。

#### 实施例 9

纳米 SiO<sub>2</sub> 表面包覆改性（采用方法 2）的 LiCoO<sub>2</sub> 复合正极材料（包覆物的平均厚度为 5nm，LiCoO<sub>2</sub> 粉体的平均粒径为 5 $\mu\text{m}$ ），乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料，均匀涂敷与铝箔衬底上，所得的薄膜厚度约 5-40 $\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为 0.2mA/cm<sup>2</sup>，充电截止电压为 4.5V，放电截止电压为 3.0V。充放电曲线见图 10。充放电数据列于表 1 中。

#### 实施例 10

纳米 LiMgPO<sub>4</sub> 表面包覆改性（采用方法 4）的 LiCoO<sub>2</sub> 复合正极材料（包覆物的平均厚度为 20nm，LiCoO<sub>2</sub> 粉体的平均粒径为 5 $\mu\text{m}$ ），乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料，均匀涂敷与铝箔衬底上，所得的薄膜厚度约 5-40 $\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为 0.2mA/cm<sup>2</sup>，充电截止电压为 4.3V，放电截止电压为 2.5V。充放电曲线见图 11。充放电数据列于表 1 中。

#### 实施例 11

将以纳米 LiMgPO<sub>4</sub> 进行表面包覆改性（采用方法 4）的 LiCoO<sub>2</sub> 复合正极材料（包覆物的平均厚度为 30nm，LiCoO<sub>2</sub> 粉体的平均粒径为 5 $\mu\text{m}$ ）、乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料，均匀涂敷与铝箔衬底上，所得的薄膜厚度约 5-40 $\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装同实施例 1。充放

电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，充电截止电压为  $4.5\text{V}$  放电，放电截止电压为  $2.5\text{V}$ 。充放电曲线见图 12。充放电数据列于表 1 中。

#### 实施例 12

将以纳米  $\text{LiMgPO}_4$  进行表面包覆改性（采用方法 4）的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材料(包覆物的平均厚度为  $10\text{nm}$ ， $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ )，乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料，均匀涂敷与铝箔衬底上，所得的薄膜厚度约  $5\text{-}40\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。充放电数据列于表 1 中。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，充电截止电压为  $4.7\text{V}$ ，放电截止电压为  $2.5\text{V}$ 。充放电曲线见图 13。

#### 实施例 13

纳米  $\text{LiFePO}_4$  表面包覆改性（采用方法 4）的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材料(包覆物的平均厚度为  $40\text{nm}$ ， $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ )，乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料，均匀涂敷于铝箔衬底上，所得的薄膜厚度约  $5\text{-}40\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，充电截止电压为  $4.7\text{V}$ ，放电截止电压为  $2.5\text{V}$ 。充放电曲线见图 14。充放电数据列于表 1 中。

#### 实施例 14

纳米  $\text{AlPO}_4$  表面包覆改性（采用方法 4）的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材料(包覆物的平均厚度为  $2\text{nm}$ ， $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ )，乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料，均匀涂敷与铝箔衬底上，所得的薄膜厚度约  $5\text{-}40\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，充电截止电压为  $4.3\text{V}$ ，放电截止电压为  $2.5\text{V}$ 。充放电曲线见图 15。充放电数据列于表 1 中。

#### 实施例 15

纳米  $\text{AlPO}_4$  表面包覆改性（采用方法 4）的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材

料(包覆物的平均厚度为 1nm,  $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ ), 乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷与铝箔衬底上, 所得的薄膜厚度约 5-40 $\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ , 充电截止电压为 4.5V, 放电截止电压为 2.5V。充放电曲线见图 16。充放电数据列于表 1 中。

#### 实施例 16

纳米  $\text{LiFePO}_4$  表面包覆改性(采用方法 4)的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材料(包覆物的平均厚度为 10nm,  $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ ), 乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷与铝箔衬底上, 所得的薄膜厚度约 5-40 $\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ , 充电截止电压为 4.7V, 放电截止电压为 2.5V。充放电曲线见图 17。充放电数据列于表 1 中。

#### 实施例 17

纳米 C 表面包覆改性(采用方法 1)的  $\text{LiCoO}_2$  复合正极材料(包覆物的平均厚度为 50nm,  $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ ), 乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷与铝箔衬底上, 所得的薄膜厚度约 5-40 $\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ , 充电截止电压为 4.7V, 放电截止电压为 2.5V。充放电曲线见图 18。充放电数据列于表 1 中。

#### 实施例 18

纳米 C 表面包覆改性(采用方法 2)的  $\text{LiFePO}_4$  复合正极材料(包覆物的平均厚度为 100nm,  $\text{LiCoO}_2$  粉体的平均粒径为  $5\mu\text{m}$ ), 乙炔黑及 5%PVDF 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷与铝箔衬底上, 所得的薄膜厚度约 5-40 $\mu\text{m}$ 。正极的其余制备步骤同实施例 1。

负极制备的方法同实施例 1。模拟电池的组装同实施例 1。充放电循环测试的电流密度为  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，充电截止电压为  $4.7\text{V}$ ，放电截止电压为  $2.5\text{V}$ 。充放电曲线见图 19。充放电数据列于表 1 中。

表 1. 以表面包覆改性复合材料为正极活性物质的实验电池充放电数据表

包覆材料	活性材料	充电电压	放电电压	初始放电比容量	循环参数
MgO	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	2.5	182	0.033
MgO	LiCoO <sub>2</sub>	4.7	2.5	207	0.019
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.3	3.0	135	0.052
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	3.0	192	0.001
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.8	3.0	207	0.034
SnO	LiCoO <sub>2</sub>	4.3	2.5	151	0.060
SnO	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	2.5	183	0.005
SnO	LiCoO <sub>2</sub>	4.7	2.5	205	0.078
SiO <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	3.0	188	0.112
LiPO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.3	2.5	145	0.025
LiPO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	2.5	178	0.031
LiPO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.7	2.5	204	0.051
LiMgPO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.3	2.5	138	0.029
LiMgPO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	2.5	170	0.006
LiMgPO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.7	2.5	198	0.061
LiFePO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	2.5	163	0.012
AlPO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.3	2.5	148	0.054
AlPO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	2.5	164	0.030
AlPO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.7	2.5	210	0.103
C	LiCoO <sub>2</sub>	4.3	2.5	162	0.013
MgO	LiNiO <sub>2</sub>	4.3	2.5	176	0.053
MgO	LiNiO <sub>2</sub>	4.5	2.5	224	0.106
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	4.3	2.5	177	0.057
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	4.5	2.5	232	0.114
SnO	LiNiO <sub>2</sub>	4.5	2.5	221	0.089
LiMgPO <sub>4</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	4.5	2.5	228	0.093
C	LiNiO <sub>2</sub>	4.3	2.5	183	0.021
MgO	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	4.3	2.5	166	0.025
MgO	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	4.5	2.5	206	0.036
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	4.3	2.5	178	0.043
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	4.5	2.5	212	0.063
SnO	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	4.5	2.5	218	0.072
LiMgPO <sub>4</sub>	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	4.5	2.5	220	0.092
C	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	4.5	2.5	215	0.039
AlPO <sub>4</sub>	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	4.5	2.5	222	0.106
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	4.5	2.5	228	0.096

MgO	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	127	0.023*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	131	0.016*
SnO	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	124	0.011*
LiMgPO <sub>4</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	128	0.013*
C	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	130	0.025*
AlPO <sub>4</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	123	0.010*
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	129	0.026*
C	LiFePO <sub>4</sub>	4.0	2.5	125	0.011
TiO <sub>2</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	4.5	2.5	195	0.135
SnO <sub>2</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	4.5	2.5	187	0.126
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	4.5	2.5	192	0.113
MnO <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	2.5	168	0.057
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	132	0.063*
LiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	135	0.059*
LiAlO <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	2.5	166	0.025
LiCoO <sub>2</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	138	0.116*
LiNiO <sub>2</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	135	0.125*
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	2.5	178	0.035
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	137	0.104*
LiCoPO <sub>4</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	133	0.095*
LiNiPO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	2.5	175	0.024
LiVPO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	2.5	173	0.037
LiTiPO <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	4.5	2.5	169	0.025
LiF	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5	2.5	136	0.103*

注：1) 初始比容量值是基于正极活性材料(含包覆材料)计算所得，即实际的第 1 周放电容量除以正极活性材料质量。循环性参数是指第 1 周的放电比容量减去第 10 周的放电比容量所得差值，除以第 1 周的放电比容量；

2) 电压单位为“伏”；容量单位为“毫安时/克”；3) 测量温度一般为 25-30°C；有\*号者测量温度为 55°C。

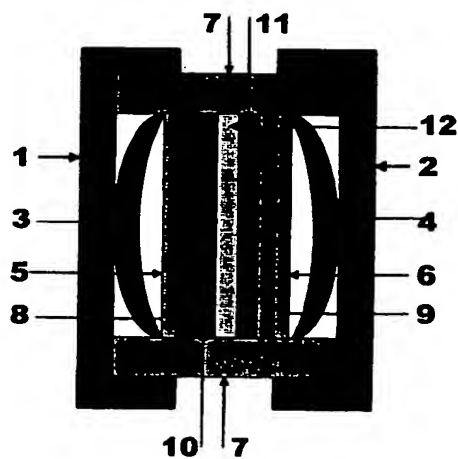


图 1

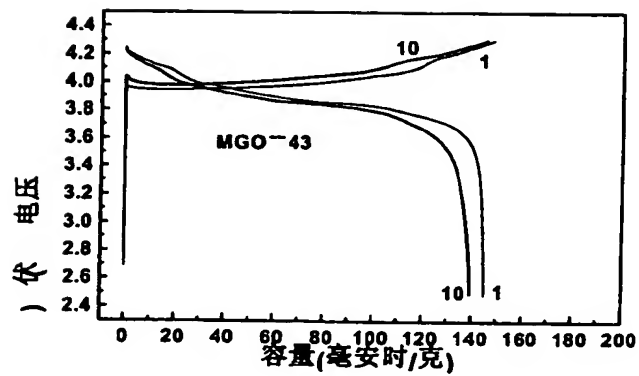


图 2



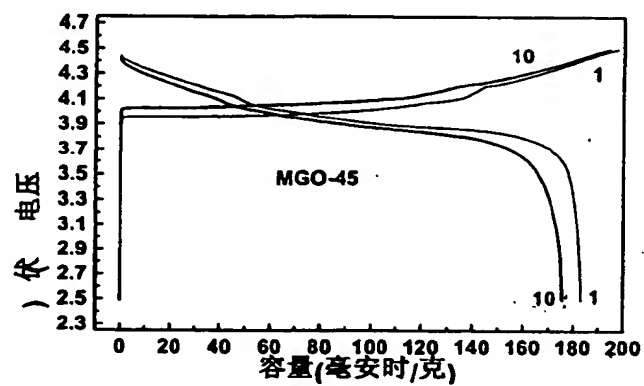


图 3

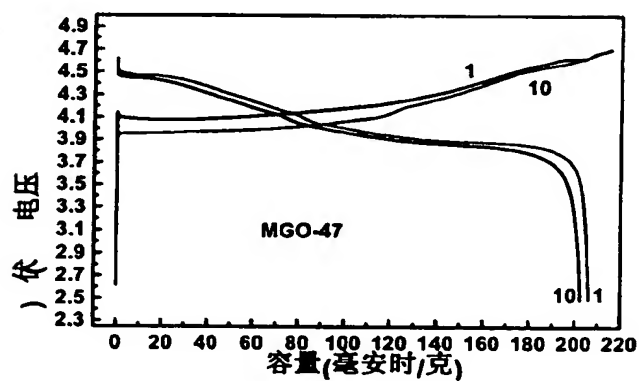


图 4

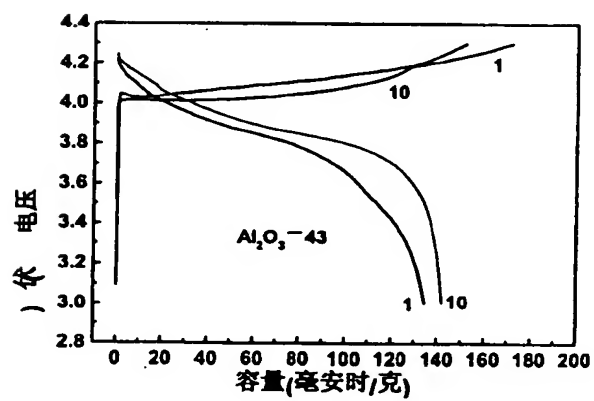


图 5

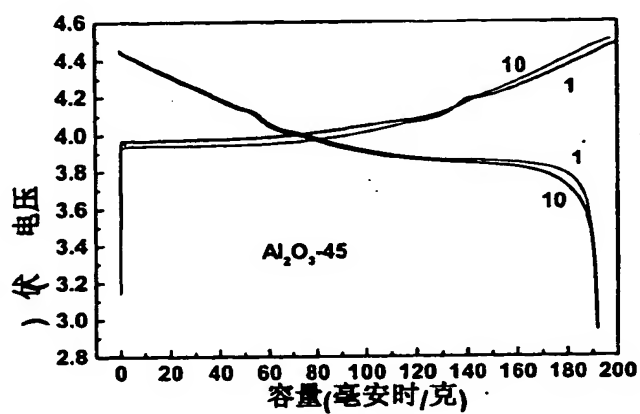


图 6

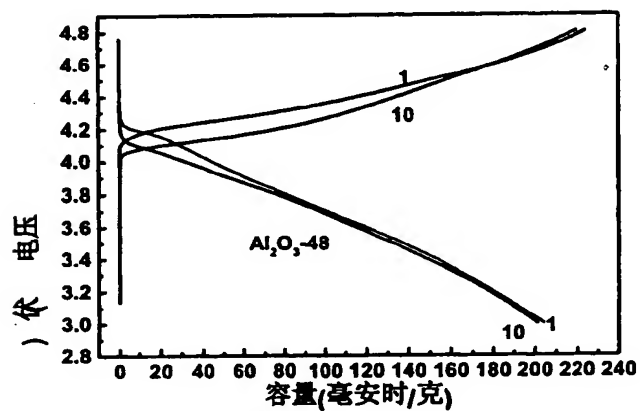


图 7

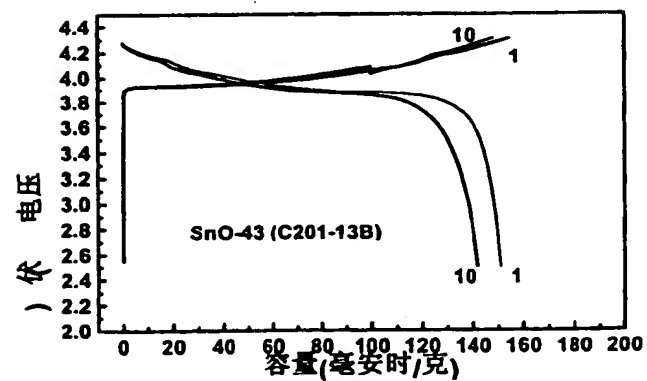


图 8

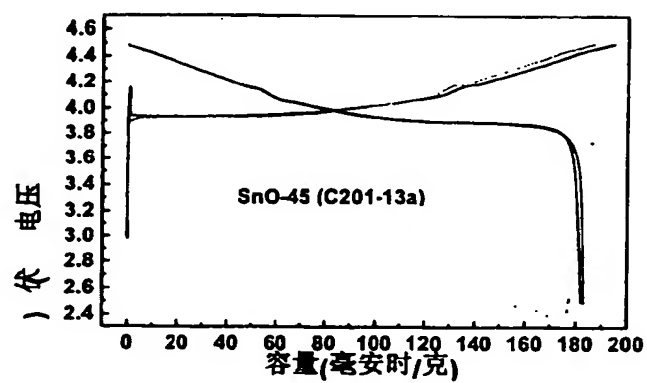


图 9

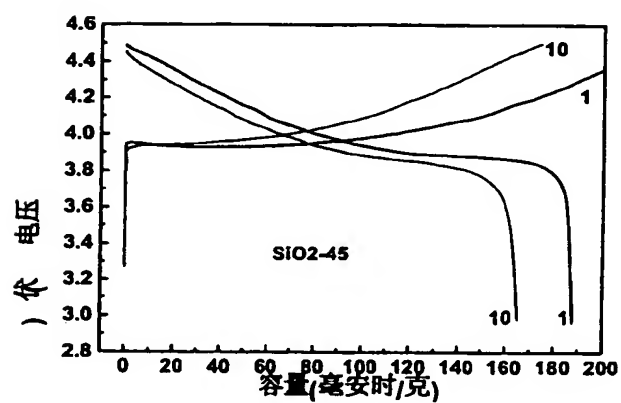


图 10

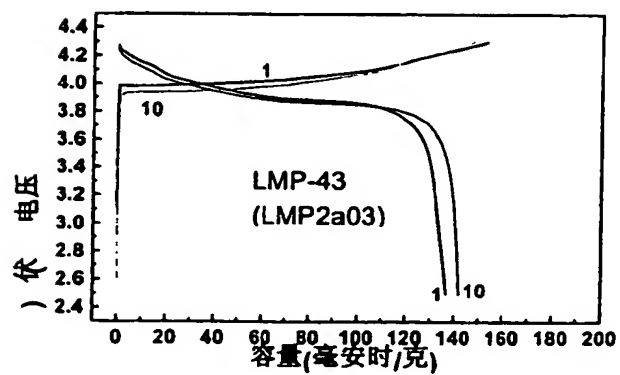


图 11

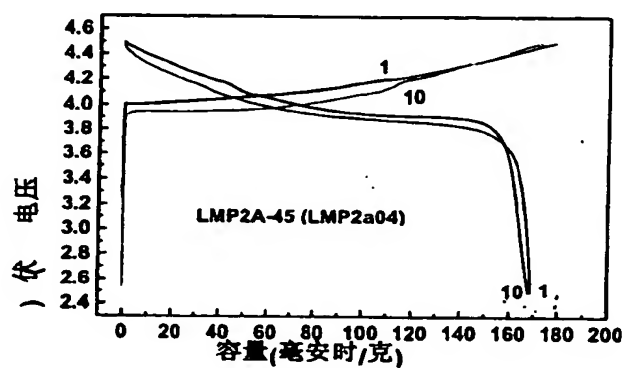


图 12

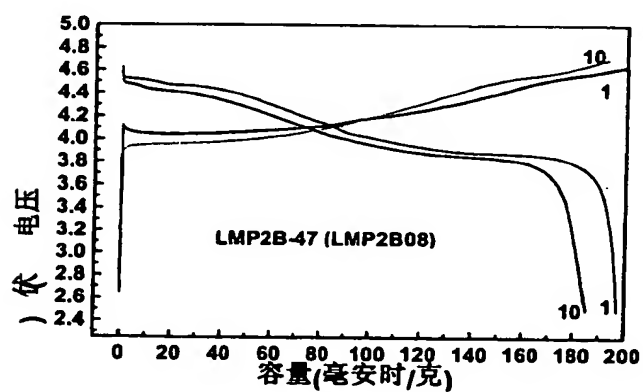


图 13

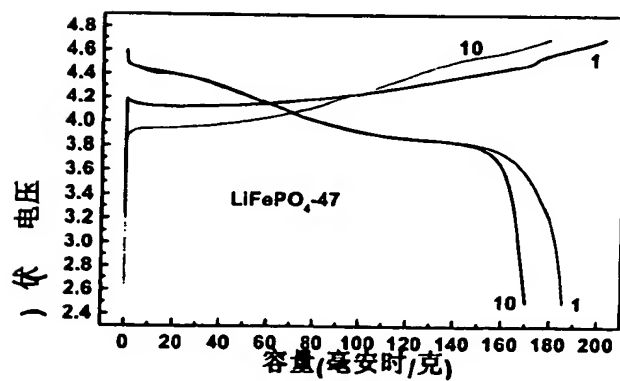


图 14

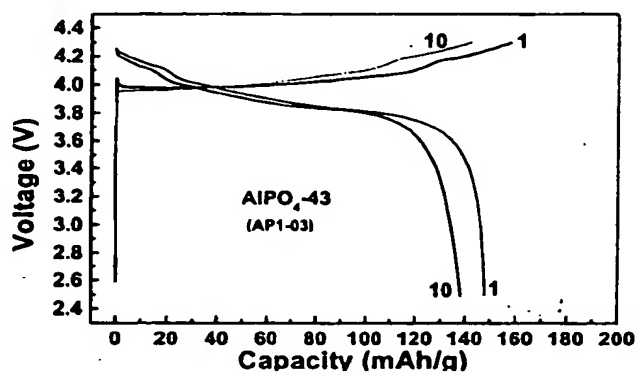


图 15

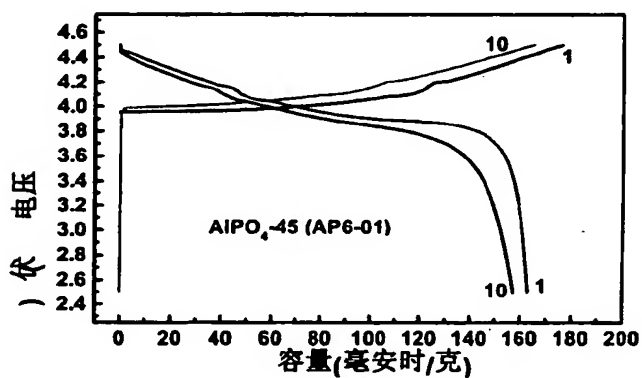


图 16

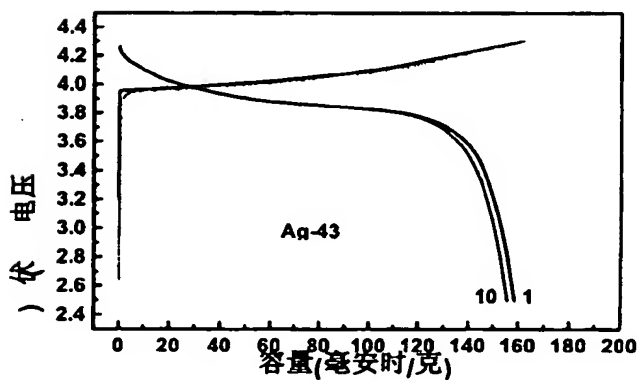


图 17

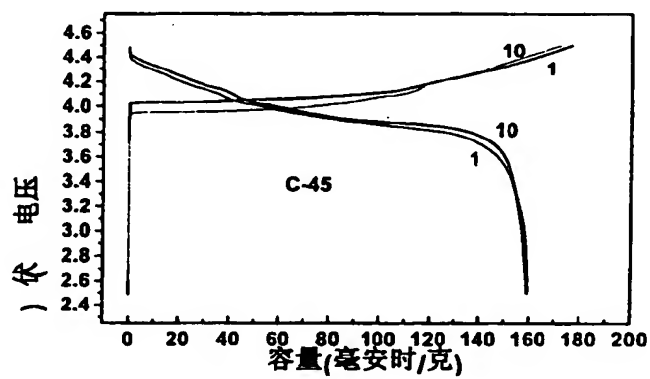


图 18

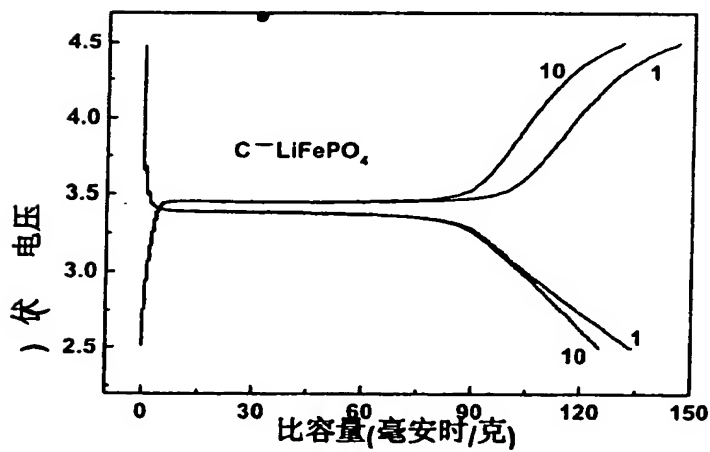


图 19